

	Bodenbeschaffenheit Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren (ISO 13877 : 1998)	DIN ISO 13877
--	---	--------------------------------

ICS 13.080.10

Soil quality —

Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons —

Method using high-performance liquid chromatography

(ISO 13877 : 1998)

Qualité du sol —

Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques —

Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance

(ISO 13877 : 1998)

Die Internationale Norm ISO 13877 : 1998-09-01 „Soil quality — Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons — Method using high-performance liquid chromatography“ ist unverändert in diese Deutsche Norm übernommen worden.

Nationales Vorwort

Diese Internationale Norm wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Bodenbeschaffenheit“ aufgestellt. Für Deutschland war der NAW I B 3 „Boden — Chemische Bodenuntersuchungsverfahren“ an der Bearbeitung beteiligt.

Zu den in Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51
ISO/DIS 10381-5	siehe E DIN ISO 10381-5
ISO 11464	siehe DIN ISO 11464
ISO 11465	siehe DIN ISO 11465
ISO 14507	siehe E DIN ISO 14507

Nationaler Anhang NA (informativ)

Erläuterungen

Die Internationale Norm 13877 „Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen — Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren“ wurde vom ISO/TC 190/SC 3 erarbeitet und ist 1998-09-01 erschienen. Das deutsche Spiegelgremium NAW I B 3 „Boden — Chemische Bodenuntersuchungsverfahren“ hat beschlossen, diese Internationale Norm unverändert als Deutsche Norm herauszugeben. Für die Anwendung dieser nationalen Norm hält der NAW I B 3 es für notwendig, in diesem nationalen Anhang einige Erläuterungen zu geben.

1. Die untere Anwendungsgrenze von 0,01 mg/kg (Verfahren A) bzw. 0,1 mg/kg (Verfahren B) für eine Einzelkomponente ist für gering belastete Böden ausreichend. Zur Ermittlung der Hintergrundbelastung, d. h. 0,01 mg/kg bis 0,001 mg/kg oder noch geringer, ist das beschriebene Verfahren nicht konzipiert und somit auch nicht anzuwenden. Ein Verfahren, welches auch in diesem Bereich anwendbar ist (Extraktion mit Aceton/Petrolether, Endbestimmung mit GC/MS), ist z. Z. in Erarbeitung.
2. Verfahren B sieht eine Lufttrocknung der Probe vor. Hierbei können bei den leichtflüchtigen PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren) Verluste auftreten. Je geringer die zu bestimmenden Konzentrationen sind, desto stärker können die Verdampfungsverluste die Ergebnisse beeinflussen. Für eine quantitative Bestimmung dieser PAK ist dann Verfahren A anzuwenden.
3. Beim Verfahren B wird das Extraktionsmittel Toluol in das HPLC-System injiziert. Dies ist nur beim Laufmittelgemisch Methanol/Wasser möglich, zusätzlich sollte der Innendurchmesser der Trennsäule mindestens 4 mm sein. Da Toluol auf der Säule retardiert wird, ist trotz der Beschränkung der Aufgabenmenge auf 10 µl die Elution noch nicht beendet, wenn die erste Substanz, d. h. Naphthalin, eluiert wird. Dies führt zu einer Peakverbreiterung, welche erst für die Vierringaromaten nicht mehr nachweisbar ist. Bei erhöhten Konzentrationen, d. h. im Altlastenbereich, ist dies zu vernachlässigen. Im Bereich der unteren Anwendungsgrenze können Probleme auftreten. Sind für die Zwei- und Dreiringaromaten in diesem Konzentrationsbereich exakte Werte zu bestimmen, sollte Verfahren A angewendet werden.

Fortsetzung Seite 2 bis 12

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung

Nationaler Anhang NB (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-51

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)

E DIN ISO 10381-5

Bodenbeschaffenheit — Probenahme — Teil 5: Anleitung zur Vorgehensweise bei der Untersuchung von Bodenkontaminationen auf urbanen und industriellen Standorten (ISO/DIS 10381-5)

DIN ISO 11464

Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für physikalisch-chemische Untersuchungen (ISO 11464 : 1994)

DIN ISO 11465

Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse — Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465 : 1993)

E DIN ISO 14507

Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden (ISO/DIS 14507)

Deutsche Übersetzung

Bodenbeschaffenheit

Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren

Inhalt

	Seite		Seite
Vorwort	3	7 Durchführung	6
1 Anwendungsbereich	4	8 Berechnung	10
2 Normative Verweisungen	4	9 Verfahrenskennwerte	10
3 Grundlagen	4	10 Prüfbericht	11
4 Geräte	5	Anhang A (informativ) Wellenlängen der UV- und Fluoreszenzdetektion	12
5 Reagenzien	5	Literaturhinweise	12
6 Probenahme, Probenkonservierung und Probenvorbehandlung	6		

Vorwort

Die ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedskörperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitgliedskörperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt. Die ISO arbeitet bei allen Angelegenheiten der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Internationale Normen werden entsprechend den Regeln in der ISO/IEC-Direktive, Teil 3, entworfen.

Die von den Technischen Komitees verabschiedeten internationalen Norm-Entwürfe werden den Mitgliedskörperschaften zur Abstimmung vorgelegt. Die Veröffentlichung als Internationale Norm erfordert Zustimmung von mindestens 75 % der abstimmenden Mitgliedskörperschaften.

Die Internationale Norm ISO 13877 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Bodenbeschaffenheit“, Unterkomitee SC 3 „Chemische Verfahren und Bodenkennwerte“ erarbeitet.

Anhang A dieser Internationalen Norm ist nur zur Information.

Einleitung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) können entstehen, wenn organisches Material unter Pyrolyse-Bedingungen behandelt wird. Unter Pyrolyse wird unvollständiges Erhitzen oder Verbrennen von organischem Material unter Ausschluß von Sauerstoff verstanden. Neben den PAK werden auch andere Substanzen in einem großen Molekularmassenbereich gebildet, von denen einige nicht unzersetzt verdampfbar sind.

PAK kommen ubiquitär im Boden in Massenanteilen zwischen 1 µg/kg bis 10 µg/kg für die Einzelkomponente vor. In vom Menschen (Industrie, Verkehr usw.) beeinflussten Böden können Massenanteile im Bereich zwischen 1 mg/kg bis 10 mg/kg je PAK-Einzelverbindung gefunden werden. In Böden von (früheren) Industriestandorten können Werte von mehreren hundert mg/kg je PAK-Einzelkomponente nachweisbar sein.

PAK sind weder leicht flüchtig noch leicht wasserlöslich. Sie werden an fast jeder festen Oberfläche adsorbiert und haben eine sehr hohe Affinität zu organischem Material. Deshalb können PAK in verschiedener Verteilung vorliegen, z. B. in mehr oder weniger homogenen dünnen Schichten oder in feinverteilten kleinen Partikeln, sowie als Flüssigkeiten.

Die erstgenannte Situation wird z. B. in nicht oder gering kontaminierten Bereichen gefunden. Je nach der Bodenart können PAK als monomolekulare Schicht auf der Oberfläche von Partikeln vorkommen, oder sie können in tonigen Bodenarten auch innerhalb der Tonaggregate gefunden werden.

Die zweitgenannte Situation ist häufig in stärker kontaminierten Bereichen anzutreffen. Die PAK können in Staub-, Ruß- oder Teerteilchen vorkommen.

Diese Unterschiede von Vorkommen und Massenanteilen machen es zur Zeit unmöglich, ein einziges Verfahren für alle Anwendungen anzugeben. Obwohl die HPLC für die Bestimmung von PAK in Extrakten angewendet wird, sind für Extraktion und/oder Anreicherung und/oder Reinigung unterschiedliche Verfahrensweisen erforderlich.

In dieser Internationalen Norm werden zwei verschiedene Verfahren, A und B, beschrieben.



Bei nicht oder wenig kontaminierten Böden („µg/kg-Bereich“) ist von größter Wichtigkeit, daß das Extraktionsmittel die Bodenaggregate aufbrechen kann und einen intensiven Kontakt zwischen Extraktionsmittel und einzelnen Partikeln ermöglicht. Das kann erreicht werden, indem ein polares Extraktionsmittel wie Aceton in Verbindung mit mechanischem Schütteln verwendet wird (Verfahren A).

Bei stärker kontaminierten Böden („mg/kg-Bereich“) wird zum Ablösen der PAK von Ruß- oder Teerteilchen ein weniger polares Extraktionsmittel benötigt. Obwohl das hochgiftige Benzol noch immer das beste Extraktionsmittel ist, wird für diesen Zweck das weniger giftige Toluol in Verbindung mit erschöpfender Soxhlet-Extraktion vorgeschrieben (Verfahren B).

Beide Verfahren können in allen Massenanteilsbereichen eingesetzt werden. Die Anwendung der Acetonextraktion für stark kontaminierte Böden und der Toluolextraktion für gering kontaminierte Böden kann jedoch zu schlechten Wiederfindungsraten führen. Die Auswahl des geeigneten Verfahrens sollte nach den PAK-Massenanteilen und der erwarteten Art der Adsorption oder Verteilung im Boden erfolgen.

In der Literatur sind eine Reihe von Versuchen beschrieben, die unterschiedliche Lösemittel und/oder Extraktionsverfahren umfassen. Lösemittel wie Hexan, Cyclohexan, Methylchlorid, Acetonitril oder Tetrahydrofuran wurden eingesetzt. Andere Extraktionsverfahren wie Ultraschallextraktion oder überkritische Flüssigextraktion (SFE) wurden angewendet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind oftmals vergleichbar mit denen, die nach dieser Internationalen Norm erzielt wurden. Die Anwendung anderer Verfahren, als in dieser Internationalen Norm beschrieben, ist dadurch nicht abgedeckt, und Anwender anderer Verfahren können sich nicht auf diese Internationale Norm beziehen.

Vor Beginn der PAK-Analyse in einem Laboratorium ist es ratsam, die Einrichtungen hinsichtlich der Vorgaben der entsprechenden Gesundheitsbehörde zu erstellen. Es wird empfohlen, sich zunächst unter Verwendung nicht krebserzeugender PAK, wie z. B. Fluoranthen, mit den Verfahren vertraut zu machen. Allgemeine Verfahren für die Handhabung von Gefahrstoffen sind an anderer Stelle angegeben [1], [2], [3], [4]; diese oder gleichwertige Veröffentlichungen sollten vor der Handhabung von PAK berücksichtigt werden.

Warnung und Sicherheitsvorkehrungen: Bestimmte PAK sind stark krebserzeugend und müssen mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Körperberührungen mit Feststoffen, Lösemittelextrakten und Lösungen von Standard-PAK dürfen nicht möglich sein. PAK können mit dem Lösemittel destillieren und sich auch auf der Außenseite von verstopften Flaschen ablagern; alle Behälter, die Lösungen von PAK in Lösemitteln enthalten, müssen deshalb stets mit lösemittelbeständigen und vorzugsweise Einweg-Schutzhandschuhen gehandhabt werden. Gefäße, die PAK-Lösungen enthalten, sollten in Bechergläsern aufbewahrt werden, damit die Lösung bei einem eventuellen Bruch aufgefangen wird. Die PAK-Kontamination von Gefäßen kann durch Bestrahlung mit 366-nm-UV-Strahlung nachgewiesen werden.

PAK in fester Form sind am gefährlichsten und können als Staubpartikel gefährlich werden, wenn sich ihre Kristalle elektrostatisch aufladen. Diese Materialien dürfen nur gehandhabt werden, wenn geeignete Vorrichtungen zur Verfügung stehen (z. B. geeignete Abzüge, Schutzkleidung, Feinstaubmasken). Es wird dringend empfohlen, Standardlösungen zentral in geeignet ausgerüsteten Laboratorien herzustellen oder von Lieferanten zu kaufen, die auf die Herstellung spezialisiert sind.

Lösemittel, die PAK enthalten, sind so zu entsorgen, wie für die Entsorgung giftiger Abfälle vorgeschrieben.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt zwei Verfahren für die quantitative Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Boden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieser Internationalen Norm sind. Bei datierten Verweisungen gelten spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nicht. Anwender dieser Internationalen Norm werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, die jeweils neuesten Ausgaben der nachfolgend angegebenen normativen Dokumente anzuwenden. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen normativen Dokuments. Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse der gültigen Internationalen Normen.

ISO 8466-1 : 1990

Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function

ISO 8466-2 : 1993

Water quality — Calibration and evaluation for analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 2: Calibration strategy for non-linear second order calibration function

ISO 10381-5

Soil quality — Sampling — Part 5: Guidance on the procedure for investigation of soil contamination on urban and industrial sites

ISO 11464 : 1994

Soil quality — Pretreatment of samples for physico-chemical analysis

ISO 11465 : 1994

Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method

ISO 14507

Soil quality — Pretreatment of samples for the determination of organic contaminants

3 Grundlagen

Der Boden wird ohne Trocknen mit Aceton extrahiert (Verfahren A) oder nach dem Trocknen mit Toluol extrahiert (Verfahren B).